

ROYAUME DE BELGIQUE 657147



Classification Internationale :

Brevet mis en lecture le :

-1 -4- 1965

N 657.147

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES  
ET DE L'ÉNERGIE

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques et de l'Energie,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;*

*Vu le procès-verbal dressé le 15 décembre 1964 à 15 h. 20  
au Service de la Propriété industrielle ;*

### ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: UNION CARBIDE CORPORATION,  
270 Park Avenue, New York 17, Etat de New York (Etats-Unis  
d'Amérique),  
repr. par Mr P. Hanssens à Bruxelles,

*un brevet d'invention pour : Emulsions aqueuses de copolymères d'éthylène/acide acrylique,*

*qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 19 décembre 1963 au  
nom de Mr R.D.Jenkinson dont elle est l'ayant droit.*

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

*Au présent arrêté denieront joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémento descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.*

Bruxelles, le 31 décembre 1964.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS.

4394/4395  
MR  
France P-5252-F  
Bulgaire P-5252-E

657147

BREVET D'INVENTION

" Emulsions aqueuses de copolymères  
d'éthylène/acide acrylique "

Société dite :  
UNION CARBIDE CORPORATION

CONVENTION INTERNATIONALE: UNE demande de brevet déposée  
le 19 Décembre 1963 sous le N° 331.922 au nom de Richard  
Day JENKINSON aux Etats-Unis d'Amérique.

La présente invention se rapporte à des émulsions aqueuses de copolymères d'éthylène et d'acide acrylique. Elle se rapporte plus particulièrement à des émulsions aqueuses d'éthylène/acide acrylique exemptes d'agents émulsionnants.

Les homopolymères et copolymères de l'éthylène se sont montrés très intéressants dans diverses applications d'enduisage, de stratification et de collage. La principale difficulté d'utilisation de ces polymères consiste dans leur application. En général, les enduits et analogues sont appliqués par extrudage du polymère fondu sur la surface à enduire, bien qu'on ait également utilisé

des solutions du polymère dans des solvants organiques de point d'ébullition élevé. Plus récemment on a mis au point divers latex aqueux de polymère d'éthylène. Bien que ces latex soient faciles à appliquer et n'impliquent pas l'utilisation de solvants toxiques ou inflammables, ils ne sont pas entièrement satisfaisants en raison de la nécessité de grandes quantités d'agents émulsionnants. Ces agents émulsionnants nuisent aux propriétés physiques de la pellicule de polymère après évaporation de l'eau. De plus, dans le cas des polymères ayant d'excellentes propriétés adhésives comme les copolymères d'éthylène/acide acrylique, la présence d'agents émulsionnants tend à nuire à l'adhérence du polymère au substratum.

Il a été découvert de manière étonnante et inattendue que lorsqu'on mélange des copolymères d'éthylène/acide acrylique avec de l'eau et une base soluble dans l'eau, on obtient une émulsion limpide, stable et non crèmeuse. On coule facilement des pellicules à l'aide de l'émulsion et après une opération modérée de fusion, par exemple un chauffage à 350°C pendant cinq minutes, ces pellicules sont continues et exemptes d'impuretés et ont une excellente adhérence à divers supports.

Les émulsions selon l'invention comprennent essentiellement de l'eau, une quantité allant jusqu'à 50 % en poids (relativement au poids total de l'émulsion) d'un copolymère d'éthylène et d'acide acrylique et une quantité émulsionnante d'une base soluble dans l'eau.

Le copolymère d'éthylène/acide acrylique utilisé dans l'émulsion selon l'invention est produit par les procédés techniques connus. Un de ces procédés consiste à mettre en contact de l'éthylène, de l'acide acrylique

et un catalyseur à radicaux libres comme un peroxyde dans des conditions de température et de pression élevées.

Les copolymères contiennent généralement plus de 50 % en poids d'éthylène polymérisé. Il est toutefois préférable qu'ils contiennent 2 à 30 % en poids d'acide acrylique polymérisé et de manière particulièrement préférable 8 à 22 % d'acide acrylique en poids.

L'indice de fusion du polymère peut varier de 1 à 1000 décigrammes par minute ou plus, d'après la détermination par la méthode ASTM D-1238-57T. On donne toutefois la préférence à des copolymères ayant des indices de fusion d'au moins 10 décigrammes par minute parce qu'ils donnent plus facilement des émulsions stables de petite dimension particulaire. Les indices de fusion de 25 à 120 décigrammes par minute sont particulièrement préférés.

Pour obtenir des émulsions uniformes limpides, exemptes de gel et stables selon l'invention on a également prouvé que le copolymère devait être uniforme, c'est-à-dire que l'acide acrylique devait être distribué uniformément et au hasard le long de la molécule de polymère et que chaque macromolécule polymère doit contenir sensiblement les mêmes proportions de comonomère polymérisé que les autres macromolécules. Ainsi, du fait que l'acide acrylique se polymérise plus rapidement que l'éthylène, la polymérisation doit être effectuée dans des conditions essentiellement uniformes de température, de pression et de concentration des monomères.

Les conditions de polymérisation désirées s'obtiennent généralement en chargeant de manière continue de l'éthylène, de l'acide acrylique et un catalyseur peroxydé

à une température inférieure à celle à laquelle la polymérisation est effectuée dans une zone de polymérisation et en retirant de manière continue le polymère de la dite zone de polymérisation tout en maintenant des conditions sensiblement constantes de température, de pression et de concentration du comonomère dans la dite zone de polymérisation.

La polymérisation est conduite à une température de 170° à 250°C dans une gamme de températures de 170° à 250°C et de préférence de 190° à 230°C. La pression de la réaction peut varier de 840 à 2100 kg/cm<sup>2</sup> et de préférence de 1050 à 1890 kg/cm<sup>2</sup>. La durée moyenne de contact dans ces conditions peut varier d'une demi-minute à cinq minutes et de préférence d'une à quatre minutes.

Comme on l'a dit, les conditions existant dans la zone de réaction doivent être sensiblement constantes pour obtenir des interpolymères au hasard d'éthylène et d'acide acrylique. Ainsi la température dans toute la zone de réaction doit être maintenue à 10 et de préférence à 5°C près de la température moyenne. La température moyenne est maintenue à la valeur préalablement choisie par de légers réglages de pression, la température augmentant avec la pression. Bien que ceci puisse être effectué par l'un quelconque des moyens techniques connus, on a trouvé que la pression devait être relativement constante et ne pas s'écarte de plus de 35 kg/cm<sup>2</sup> de la valeur choisie. Il est donc préférable que la pression soit contrôlée au moyen d'une soupape d'étranglement disposée dans le tuyau de sortie du réacteur. L'utilisation de ce type de soupape permet de fréquents petits réglages nécessaires pour l'entretien d'une température et d'une

pression uniforme.

L'uniformité de la température et de la composition du mélange réactionnel dans toute la réaction est facilement maintenue au moyen d'une agitation élevée en même temps que l'utilisation d'une multiplicité de points de charge dans la zone de réaction.

Les monomères, le catalyseur et éventuellement un diluant ou solvant peuvent être mélangés avant d'être chargés dans le réacteur ou peuvent être chargés séparément à la condition que tous les débits de charge soient sensiblement constants. On a trouvé que la température des constituants de la charge était importante pour le maintien et le contrôle de conditions de polymérisation uniformes et devait être de l'ordre de 10 à 150°C et de préférence de 30 à 70°C, et d'au moins 60° et mieux d'au moins 100°C au-dessous de la température de la réaction. Quand cette condition est observée, la chaleur exothermique de la réaction est absorbée par le chauffage de la charge. En outre, le degré de conversion peut être réglé en réglant la température de la charge, la conversion augmentant quand la différence entre les températures de la charge et de la réaction augmente. Ceci résulte de ce que, quand il faut plus de chaleur pour éléver la charge à la température de la réaction, la vitesse de polyuérification augmente pour fournir de la chaleur. Dans le cas où les divers constituants sont chargés séparément dans le réacteur, la "température de charge" est la température d'un mélange résultant du mélange des constituants à leur température respective de charge, quelle que soit la température du mélange.

La quantité de charge d'acide acrylique apportée

à la réaction peut varier de 0,1 à 5 moles relativement à la charge d'éthylène, et de préférence de 0,25 à 4,0 moles pour cent.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé de polymérisation sont des catalyseurs peroxydés formant des radicaux libres dans les conditions réactionnelles, comme le peroxyde de dibutyle tertiaire, le peroxyde de di-alpho-dicumyle, le peroxyde de dibenzoylo, etc. On ne peut toutefois utiliser l'oxygène et bien que théoriquement on puisse utiliser des catalyseurs de type azoïque, ils sont généralement trop instables aux températures réactionnelles pour être pratiquement applicables. La quantité de catalyseur utilisée peut varier de 0,5 à 500 p.p.m. relativement à l'éthylène et de préférence de 5 à 50 p.p.m.

Des diluants ou solvants inertes comme l'isooc-tane, le benzène, etc. peuvent être présents en quantité allant jusqu'à environ 50 % en poids ou plus. Bien que ce ne soit pas indispensable, il est préférable de char-ger le catalyseur dans la zone de réaction sous forme de solution dans jusqu'à 10 % environ en poids relativement à la charge de monomères d'un solvant pour permettre un contrôle précis de la concentration du catalyseur.

Le produit est récupéré du mélange réactionnel par les procédés connus des techniciens.

Le degré d'uniformité du copolymère d'éthylène/ acide acrylique peut être déterminé par analyse aux infra-rouges, les spectres des interpolymères uniformes selon l'invention étant caractérisés par l'absence substan-tielle de bandes d'absorption à 7,9, 8,9, 9,1, 10,1 et 12,6 microns. Ces bandes sont présentes dans les copoly-

mères non uniformes produits par les procédés continus antérieurs. De plus, les interpolymères uniformes ont des températures de transition vitreuse de l'ordre de 20 à 27°C, alors que les polymères non uniformes produits par les procédés par charges séparées ont des températures de transition vitreuse d'environ 40°C et ceux produits dans le réacteur tubulaire continu des températures de transition vitreuse d'environ 70°C.

La "température de transition vitreuse" est définie ici comme la température à laquelle la courbe obtenue en rapportant la perte mécanique à la température est maximum.

Les polymères produits de la manière décrite ci-dessus sont dénommés "interpolymères au hasard", expression qui signifie ici un copolymère dont chacune des macromolécules contient essentiellement les mêmes proportions de comonomères polymérisés et les comonomères sont distribués au hasard le long de la macromolécule polymère au lieu d'être groupés en blocs d'essentiellement un monomère.

Les bases solubles dans l'eau utilisées dans la production des émulsions selon l'invention sont les hydroxydes des métaux alcalins, comme ceux de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium et de césium, ou l'hydroxyde d'ammonium.

La quantité de base suffisante pour émulsionner le copolymère d'éthylène/acide acrylique peut varier de 30 à 100 moles pour cent de l'acide acrylique polymérisé présent dans le copolymère, et de préférence de 40 à 60 moles pour cent. L'émulsion ainsi obtenue possède un pH supérieur à 7 et généralement de l'ordre de 7,2 à 10,5.

En général, la quantité de base augmentant, la dimension particulière du copolymère d'éthylène/acide acrylique présent dans l'émulsion diminue et elle varie de 0,02 à 20 microns dans les gammes indiquées ci-dessus.

Les émulsions selon l'invention sont produites en préparant d'abord une émulsion eau-dans-l'huile du copolymère, de la base et de l'eau, la quantité d'eau utilisée étant de 5 à 25 % en poids, relativement au copolymère. On chauffe le mélange à environ 150-200°C, de préférence 160-180°C, en agitant, pour assurer un mélange intime des constituants. On ajoute alors de l'eau en agitant pour fournir une émulsion huile-dans-l'eau ayant une teneur en polymère de 50 % en poids ou moins. Un degré élevé d'agitation au cours de l'inversion des phases est nécessaire pour que les particules de copolymère aient à coup sûr moins de 0,1 micron. Un plus grand degré d'agitation est également nécessaire pour les polymères ayant de faibles indices de fusion ou de faibles quantités d'acide acrylique que pour les polymères à indices de fusion élevés ou de fortes teneurs en acide acrylique.

Outre l'éthylène et l'acide acrylique, les copolymères utilisés dans les émulsions peuvent contenir jusqu'à 20 % en poids d'un ou de plusieurs autres monomères polymérisables.

Comme exemples de monomères supplémentaires appropriés on peut mentionner les halogénures de vinyle et de vinylidène comme le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène et le bromure de vinylidène, les esters vinyliques comme le formiate de vinyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le chlo-

roacétate de vinyle et le chloropropionate de vinyle, les acides non saturés en alpha-β̄ta et leurs dérivés comme l'acide chloroacrylique, l'acide méthacrylique, l'acide éthacrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de n-octyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle, l'éthacrylate de méthyle, l'éthacrylate d'éthyle, la N-méthyl-acrylamide, la N,N-diméthyl-acrylamide, la N-méthyl-méthacrylamide, la N,N-diméthyl-méthacrylamide, l'acrylonitrile, le chloroacrylonitrile, le méthacrylonitrile et l'éthacrylonitrile, les acides maléique et fumrique, et leurs esters comme le maléate de diméthyle, le maléate de diéthyle et le maléate de monobutyle, les éthers et les cétones vinyl-alcoyliques comme l'éther vinyl-méthylique, l'éther vinyl-éthylique, l'éther vinyl-isobutylique, l'éther 2-chloroéthyl-vinylique, la méthyl-vinyl-cétone, l'éthyl-vinyl-cétone, l'isobutyl-cétone, la N-méthyl-N-vinyl-acétamide, le N-vinyl-carbazol, la N-vinyl-pyrrolidone, le malonate d'éthyl-méthylène, les cyclooléfines polymérisables comme le bicyclo(2.2.2)-2-octène, leurs dérivés substitués en 5, etc., le bicyclo(2.2.1)hepta-2.5-diène, le bicyclo(2.2.2)octa-2.5-diène.

Les émulsions selon l'invention sont intéressantes pour la production d'enduits, comme couches d'apprêt, comme ingrédients pour les encres d'impression aqueuses, les agents d'allongements pour béton, asphalte, mortier, etc. De plus, on peut ajouter des colorants, des pigments, des agents émulsionnants et autres additifs ainsi que des composés comme les composés époxydés ou les résines méthyloliques pour permettre la formation d'un

enduit raffiné par cuisson.

Les exemples suivants illustrent la présent invention.

EXAMPLE 1

Dans un autoclave de 2 litres muni d'un agiteur on charge 100 g d'un copolymère d'éthylène/acide acrylique 78/22 ayant un indice de fusion de 120 décigrammes/minute, 8 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (28 % en poids d'ammoniaque dans l'eau) et environ 10 g d'eau. On chauffe le mélange en agitant à 160°C et au bout de dix minutes à cette température on ajoute 176 g d'eau à raison de 810 ml/heure. Après refroidissement à la température ambiante on recueille une émulsion limpide contenant environ 35 % de solides. Les particules ont une dimension sensiblement uniforme inférieure à 0,1 micron, d'après la détermination au micrographe électronique. Le copolymère ne se dépose pas par addition d'une solution aqueuse à 1 % de chlorure de sodium ou par repos de plus de six mois.

EXEMPLES 2 à 5

Au moyen de procédés similaires de ceux décrits dans l'Exemple 1, sauf que la température utilisée est d'environ 180°C, on prépare plusieurs émulsions stables en utilisant à titre de bases des hydroxydes d'ammonium et de potassium. Les compositions de ces émulsions figurent dans le Tableau ci-après :

Exemples	2	3	4	5
<b>Copolymère</b>				
pds grammes	100	100	100	100
acide acrylique, pds %	8	14	14	27
indice de fusion	79	24	170	15
<b>Base</b>				
pds grammes	KOH	KOH	KOH	NH <sub>4</sub> OH*
eau, grammes	6	4	6	20
	186	186	186	186

\* 28 % NH<sub>3</sub> dans l'eau

#### EXAMPLE 6

A l'aide de l'appareil et de procédés similaires de ceux décrits dans l'Exemple 1 on produit une émulsion limpide et stable d'un polymère ternaire 86,3/5,5/7,9 d'éthylène/acétate de vinyle/acide acrylique.

#### R E S U M E

A - A titre de produit industriel nouveau, une émulsion aqueuse caractérisée par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1°) Elle comprend de l'eau, jusqu'à 50 % en poids d'un copolymère d'éthylène/acide acrylique et une quantité de base suffisante pour produire une émulsion dans laquelle la dimension particulaire du copolymère émulsionné est de 0,02 à 20 microns ;

2°) la proportion de copolymère d'éthylène/acide acrylique atteint 35 % en poids ;

3°) l'indice de fusion du dit copolymère est de 1 à 1000 décigrammes par minute, plus particulièrement de 25 à 120 décigrammes par minute ;

4°) le copolymère d'éthylène/acide acrylique contient plus de 50 % d'éthylène polymérisé ;

5°) la proportion d'acide acrylique polymérisée est de 2 à 30 %, plus particulièrement de 8 à 22 % ;

6°) le copolymère d'éthylène/acide acrylique est un copolymère au hasard ;

7°) la dimension particulaire du copolymère d'éthylène/acide acrylique est inférieure à 0,1 micron ;

8°) la quantité de base présente est de 30 à 100 moles pour cent d'acide acrylique polymérisé, plus particulièrement de 40 à 60 moles pour cent ;

9°) le pH de l'émulsion est de 7,2 à 10,5 ;

10°) la base est un hydroxyde de métal alcalin ou de l'hydroxyde d'ammonium ;

11°) ladite base est de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium.

B - Procédé de préparation d'une émulsion aqueuse selon (A,1), caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1°) on prépare une émulsion de copolymère eau-dans-l'huile, d'une base et de 5 à 25 % en poids d'eau relativement au poids du copolymère, on chauffe le mélange à une température de 150° à 200°C sous agitation, puis on ajoute de l'eau en agitant de manière à former une émulsion huile-dans-l'eau ayant une teneur en copolymère de 50 % en poids ou moins ;

2°) l'émulsion eau-dans-l'huile est chauffée à une température de 160 à 180°C ;

3°) l'inversion des phases est obtenue à l'aide d'une agitation intense de manière à obtenir des particules ayant un diamètre inférieur à 0,1 micron.

Bruxelles, le 15 décembre 1964  
P.Pon. Société dite : UNION  
CARBIDE CORPORATION

*b. chenne*

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**